

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

27
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H824-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06289	International filing date (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	Priority date (day/month/year) 13 September 1999 (13.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 27/02, 29/09, 29/128, 31/20, 51/09, 63/26, 67/03, 69/82, C08J 11/16, C08G 63/183, C08J 5/00, 5/18, D01F 6/62		
Applicant ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 13 October 2000 (13.10.00)	Date of completion of this report 31 July 2001 (31.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06289

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT 00/06289

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-12	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 50-82028, A (Toyobo Co., Ltd.), 3 July 1975 (03.07.75)

Document 2: JP, 6-157402, A (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.), 3 June 1994 (03.06.94)

Document 3: WO, 94/18152, A1 (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.), 18 August 1994 (18.08.94)

Document 4: JP, 6-72922, A (Toyobo Co., Ltd.), 15 March 1994 (15.03.94)

Document 5: JP, 9-20703, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 21 January 1997 (21.01.97)

Claims 1-4

As stated in Claims 2-4, the "ester-forming monomer" of Claims 1-4 can be any of 1,3-propanediol, dimethyl terephthalate, bis(3-hydroxypropyl) terephthalate or terephthalic acid, and Documents 1-5, cited in the international search report, disclose the following substances.

Document 1: dimethyl terephthalate, 1,3-propanediol and an addition compound of terephthalic acid and glycol obtained by decomposition of a poly(alkylene terephthalate)

Document 2: terephthalic acid

Document 3: terephthalic acid

Document 4: terephthalic acid

Document 5: 1,3-propanediol

The substances disclosed in Documents 1-5 are indistinguishable from the substances described in Claims 1-4, and prevention of discoloration is a routine option available to a person skilled in the art, as disclosed in Documents 2 and 4. Therefore, the inventions described in Claims 1-4 are not novel and do not involve an inventive step in the light of Documents 1-5.

Claims 5-12

Document 1 discloses depolymerization of a poly(alkylene terephthalate with a glycol such as 1,3-propanediol, transesterification using methanol and recovery of dimethyl terephthalate, wherein said depolymerization and said transesterification are performed in the presence of a base; it also indicates that dimethyl terephthalate is useful as a starting material for polymerization and that the polyester can be used in conventional fibres, films and moulded products. Therefore, the inventions disclosed in Claims 5-12 are not novel and do not involve an inventive step in the light of Document 1.

Claims 5-8

Document 2 discloses recovery of terephthalic acid by hydrolysis from a polyester resin which includes terephthalic acid and a polyhydric alcohol as monomers, wherein an alkali is used in the hydrolysis, and a person skilled in the art could easily conceive of selecting 1,3-propanediol as the polyhydric alcohol. Therefore, the inventions described in Claims 5-8 do not involve an inventive step in the light of Document 2.

Document 3 discloses a process for obtaining an aromatic dicarboxylic acid by hydrolysis of a polyester resin comprising the aromatic dicarboxylic acid and an

alkylene glycol in the presence of an organic amine, and a person skilled in the art could easily conceive of selecting 1,3-propanediol as the alkylene glycol. Therefore, the inventions described in Claims 5-8 do not involve an inventive step in the light of Document 3.

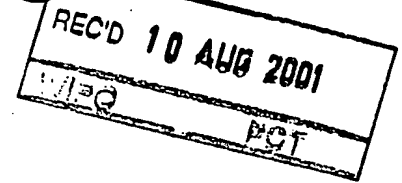
Claims 11 and 12

Documents 2-5 disclose the usefulness of the aforementioned substances in Claims 1-4 as starting materials for polymerization; Document 1 indicates that the polyester can be used in conventional fibres, films and moulded products, and rendering the recovered monomers as pure as possible and preventing coloration are routine options available to a person skilled in the art, as disclosed in Documents 2 and 4. Therefore, the inventions described in Claims 11 and 12 do not involve an inventive step in the light of Documents 1-5.

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 H824-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06289	国際出願日 (日.月.年) 13.09.00	優先日 (日.月.年) 13.09.99
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁷ C07C27/02, C07C29/09, C07C29/128, C07C31/20, C07C51/09, C07C63/26, C07C67/03, C07C69/82, C08J11/16, C08G63/183, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/62		
出願人 (氏名又は名称) 旭化成株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u> </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 13.10.00	国際予備審査報告を作成した日 31.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9546

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

請求の範囲 1-12

有

無

進歩性(IS)

請求の範囲

請求の範囲 1-12

有

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

請求の範囲 1-12

有

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

- 文献1. JP 50-82028 A(東洋紡績株式会社) 3.7月.1975(03.07.75)
2. JP 6-157402 A(三井石油化学工業株式会社) 3.6月.1994(03.06.94)
3. WO 94/18152 A1(三井石油化学工業株式会社) 18.8月.1994(18.08.94)
4. JP 6-72922 A(東洋紡績株式会社) 15.3月.1994(15.03.94)
5. JP 9-20703 A(三菱瓦斯化学株式会社) 21.1月.1997(21.01.97)

・請求の範囲1-4

請求の範囲2-4に記載されているように、請求の範囲1-4の「エステル形成性モノマー」とは、1,3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸の何れかの化学物質であるところ、国際調査報告で引用された文献1-5には、下記の物質が記載されている。

文献1；ポリアルキレンテレフタレートを経分して得られる、テレフタル酸とグリコールの付加物、テレフタル酸ジメチル及び1,3-プロパンジオール

文献2；テレフタル酸

文献3；テレフタル酸

文献4；テレフタル酸

文献5；1,3-プロパンジオール

よって、文献1-5に記載された物質は、請求の範囲1-4に記載された物質と区別することができないし、また、精製により着色を防止することは、刊行物2, 4に記載されているように当業者が適宜なし得ることであるから、請求の範囲1-4に記載された発明は、文献1-5により新規性及び進歩性を有さない。

・請求の範囲5-12

文献1には、ポリアルキレンテレフタレートを1,3-プロパンジオール等のグリコールと共に解重合し、メタノールによりエステル交換してテレフタル酸ジメチルを回収する際に、該解重合及び該エステル交換を塩基性物質の存在下に行うことが記載されており、テレフタル酸ジメチルは重合原料として有用であること、ポリエステルは通常繊維、フィルム、成型品に用いられることが記載されているから、請求の範囲5-12に記載された発明は、文献1により新規性及び進歩性を有さない。

・請求の範囲5-8

文献2には、テレフタル酸及び多価アルコールをモノマーとして含むポリエステル樹脂から、加水分解によってテレフタル酸を回収する方法において、加水分解にアルカリを使用することが記載されており、多価アルコールとして1,3-プロパンジオールを選択することは当業者が容易に想到し得ることであるから、請求の範囲5-8に記

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V2 欄の続き

載された発明は、文献2により、進歩性を有さない。

文献3には、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールからなるポリエステル樹脂を有機アミンの存在下に加水分解し、芳香族ジカルボン酸を得る方法が記載されているから、アルキレングリコールとして1,3-プロパンジオールを選択することは当業者が容易に想到し得ることであるから、請求の範囲5-8に記載された発明は、文献3により、進歩性を有さない。

・請求の範囲11, 12

文献2-5には、請求の範囲1-4において記載した上記物質を重合原料として利用することが記載されており、文献1には、ポリエステルは通常繊維、フィルム、成型品に用いられることが記載されており、また、回収したモノマーをできるだけ精製し、着色を防止することは文献2, 4に記載されているように当業者が適宜なし得ることであるから、請求の範囲11, 12に記載された発明は、文献1-5により進歩性を有さない。

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 22 March 2001 (22.03.01)	
International application No.: PCT/JP00/06289	Applicant's or agent's file reference: H824-PCT
International filing date: 13 September 2000 (13.09.00)	Priority date: 13 September 1999 (13.09.99)
Applicant: KATO, Jinichiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
13 October 2000 (13.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 22 日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/19764 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 27/02, 29/09, 29/128, 31/20, 51/09, 63/26, 67/03, 69/82, C08J 11/16, C08G 63/183, C08J 5/00, 5/18, D01F 6/62 [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06289 (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 仁一郎 (KATO, Jinichiro) [JP/JP]; 〒882-0036 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート333 Miyazaki (JP). 藤本 克宏 (FUJIMOTO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒882-0007 宮崎県延岡市桜ヶ丘1-20-6 Miyazaki (JP).
- (22) 国際出願日: 2000 年 9 月 13 日 (13.09.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/258509 1999 年 9 月 13 日 (13.09.1999) JP (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) (81) 指定国 (国内): JP, US.

[続葉有]

(54) Title: ESTER-FORMING MONOMER

(54) 発明の名称: エステル形成性モノマー

(57) Abstract: An ester-forming monomer which is obtained by depolymerizing polytrimethylene terephthalate and has an acrolein content of 0.5 wt.% or lower; a polymer obtained from the monomer; and a fiber, film, or molding made of the polymer. The ester-forming monomer is obtained by reacting polytrimethylene terephthalate with at least one member selected among monohydric alcohols, 1,3-propanediol, and water in the presence of a basic substance. The ester-forming monomer recovered can be used to produce therefrom a polymer for molding fibers, films, and other articles which is equal or superior in quality to polymers produced from the corresponding virgin monomer.

(57) 要約:

ポリトリメチレンテレフタレートを解重合して得られ、アクロレインの含有量が 0.5 wt.% 以下であるエステル形成性モノマー。このモノマーを用いて得られるポリマー、このポリマーからなる繊維、フィルム、成型品である。エステル形成性モノマーは、ポリトリメチレンテレフタレートとモノアルコール、1,3-プロパンジオール、水から選ばれた少なくとも1種を塩基性物質の存在下で反応させることにより得られる。この回収エステル形成性モノマーは、原料としてポリマーの製造に使用しても、バージンモノマーを使用したときと同等以上の品質を有する繊維、フィルム等の成型用ポリマーを製造することができる。

WO 01/19764 A1



WO 01/19764 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

エステル形成性モノマー

技術分野

本発明は、ポリトリメチレンテレフタレートを解重合して得られるエステル形成性モノマーとその製造方法に関し、詳しくは回収されたモノマーを再度ポリマー製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等以上の品質を有するポリマーを提供できる、高純度のエステル形成性モノマーとその製造方法に関する。

背景技術

ポリトリメチレンテレフタレート（以下、３ＧＴと略記する）繊維は、以前より低弾性率に由来するソフトな風合い、優れた弾性回復性、易染性といったナイロン繊維に類似した性質と、ウォッシュアンドウェア性、寸法安定性、耐黄変性といったポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴと略記する）繊維に類似した性質を併せ持つ画期的な繊維であると知られている。しかしながら、ごく最近まで原料となる１，３－プロパンジオールの安価な製造法が確立されていなかったため、工業的に３ＧＴ繊維を生産することはできなかった。１９９０年代後半になって、１，３－プロパンジオールの工業的製造法が確立されたので、３ＧＴ繊維事業が一気に拡大し始めた。

新たな合成繊維事業がひとたび起こると、ポリマーや繊維製造段階で出るポリマー屑、繊維屑、または使用された繊維製品屑のリサイクル技術を確立することが、環境保全、製造コスト低減の観点から必要となる。特に、回収された雑多なポリマー屑を化学的に分解

して有用な原料に再度リサイクルする、いわゆるケミカルリサイクルの技術を確立することが必須となってくる。

例えば、PETに関するケミカルリサイクル技術として、特開平6-72922号公報には、屑PETを水素添加触媒の存在下、水素加圧下、加水分解させてテレフタル酸を得る方法が開示されている。また、特開昭53-63338号公報には芳香族ジカルボン酸と炭素数2～6の脂肪族グリコールからなるポリエステルを酢酸等の脂肪酸とエステル交換触媒存在下、分解し、芳香族ジカルボン酸を回収する方法が開示されている。

しかしながら、3GT繊維事業におけるケミカルリサイクル技術は、その事業の歴史が始まったばかりであるために、従来確立されていない。

3GTはPETやポリブチレンテレフタレートと類似した化学構造を有しているので、PET関連のケミカルリサイクル技術がそのまま転用できると考えられるかもしれない。しかし、3GTはPETに比べて化学的、熱的に極めて変性しやすく、PETの回収技術をそのまま用いると、有用なモノマーの回収率やその品質が大きく低下しやすいことが本発明者らの検討で明らかになった。

WO 97/49652号公報には、2～70%の非ポリマー成分を含むポリエステル等のくずからモノマーを回収する方法が示され、大部分はPETに関する技術について記載されている。この公報には、ポリエステルの1例として3GTが使用できることも記載されているが、実施例によれば200℃以上のメタノールガスを12時間という長い時間、3GTに吹き付けて解重合を行っているため、再度重合に使用した場合、バージンモノマーを使用して得られるポリマーに比べて品質が著しく劣るものであった。

以上のように3GTのケミカルリサイクル技術は、確立されてい

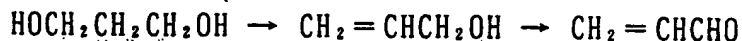
技術の構築は是非必要である。

発明の開示

本発明は、3GTポリマーから高純度のエステル形成性モノマーを高い回収率で回収する技術の確立を目的とする。更に詳しくは、回収されたエステル形成性モノマーを再度ポリマー製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等以上の品質を持つポリマーを得ることができる、高純度の回収されたエステル形成性モノマーおよびその製造方法を提供することを目的とする。

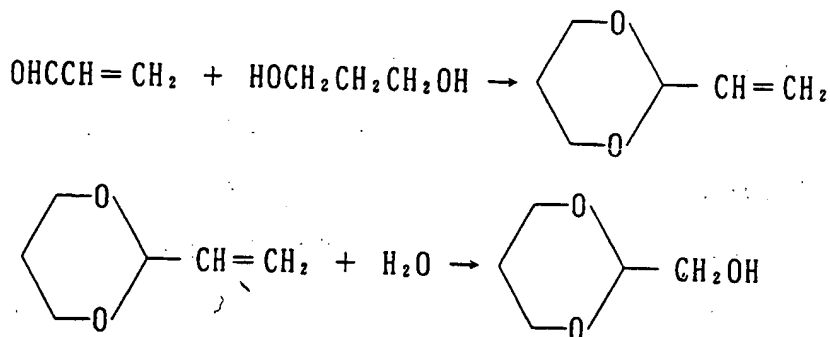
前述した課題を解決するために、まず、本発明者らは3GTの分解工程における反応について検討を行った。

3GTを分解した場合に生成する1,3-プロパンジオールは、以下の反応式に従って回収反応を行う時にその一部がアクロレインやアリルアルコールになりやすいという特徴を有する。



本発明者らが鋭意検討した結果、アクロレインやアリルアルコールの生成量が多くなると、1,3-プロパンジオールの回収率が低下し、回収モノマーの純度を低下させる他、アクロレインを大量に含んだモノマーを再度3GTの製造に使用すると、重合反応速度が遅くなったり、得られたポリマーが着色するといった問題があることがわかった。更に、アクロレインは反応性が高いので一旦発生すると、以下のように1,3-プロパンジオールと反応したり、生成した反応物が更に反応して多種類の沸点の高い物質に変化することがわかった。本発明者らは、アクロレインの反応性が高い理由を1,3-プロパンジオールと反応して以下のような化学的に安定な6員環構造の1,3-ジオキサン構造を有する化合物となる傾向が強

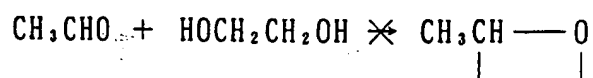
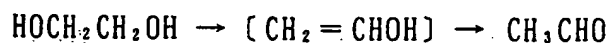
いからと推定している。こうしたアクロレイン反応物もアクロレイン同様、再度 3GT を重合するときに、同様の問題を引き起こす。



アクロレイン（沸点：53℃）やアリルアルコール（沸点：97℃）は、1,3-プロパンジオール（沸点：214℃）よりも遙かに沸点が低いので仮に大量に生成しても、単に精留すればよいと考えるかもしれない。確かにアリルアルコールは反応性が低いので、蒸留で1,3-プロパンジオールと比較的容易に分離できる。しかしながら、アクロレインの場合は、アクロレインと1,3-プロパンジオールが反応して沸点が1,3-プロパンジオールに近く両者の分離が極めて困難な物質（上式の化合物もその例である）が生成するので、精留でも1,3-プロパンジオールの純度を高くしにくいという重大な問題が生じる。また、テレフタル酸ジメチル等のテレフタル酸ジアルキルの蒸留回収においても同様にアクロレイン変性物が分離を困難にするといった問題点がある。更に、テレフタル酸を得るときにも、テレフタル酸にアクロレインやアクロレイン変性物が含まれて再結晶等の分離手段を施しても分離が困難になるといった問題がある。従って、回収工程ではアクロレインをできる限り生成させないことが回収技術において非常に重要なポイントとなる。

一方、3GTと類似構造を持つPETでは、以上のような問題は起こらない。確かにPETの解重合では、エチレングリコールが脱

しかし、アセトアルデヒドの場合にはエチレングリコールと更に反応して不安定な4員環構造のオキセタン構造を持つ化合物を生成しなくてはならないので、実際はこのような反応はほとんど起こらない。従って、アセトアルデヒドが生成しても、蒸留によって容易に分離することができ、3GTの場合に比べて回収反応は遙かにやりやすい。



以上述べてきたように3GT屑からモノマーを回収する時の3GT特有の問題が存在するが、公知技術ではこのような問題の認識やその解決手段の提案は実質ないのが現状であった。

例えば、前述したWO97/49652号公報には、ポリエステルの一例として3GTが使用できることが記載されているが、アクロレインの発生に関する問題認識は一切記載されておらず、本発明で用いられるようなアクロレインを分解させる塩基性物質の使用はなされておらず、しかも前述したように反応温度が高いので、アクロレインが大量に発生する問題がある他、解重合に必要な時間が本発明に比べて著しく長く、しかも高温のメタノールガスが必要なために、エネルギーコスト、設備コストが高く、しかも可燃性ガスである高温メタノールガスの爆発の可能性といった安全性の問題も含んでいる。また、前記した特開平6-72922号公報や特開昭53-63338号公報等の方法を用いて屑3GTを分解すると、アクロレインやアリルアルコールが大量に発生し、上述したような問題が生じた。

本発明者らは、上述した知見に基づいて、3GTポリマー屑をモ

ノマーまで分解する方法を詳細に検討した結果、回収されたモノマーを再度ポリマー製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等の品質を持つポリマーを得ることができるためには、回収モノマー中のアクロレイン量を徹底的に減らす必要があること、このような高純度モノマーを回収するためには、アクロレインと塩基性物質を反応させ回収モノマー中にアクロレインを混入しなくさせる方法が極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、3GTポリマーを解重合して得られ、アクロレインの含有率が0.5wt%以下であることを特徴とするエステル形成性モノマーである。本発明は、3GTポリマーとモノアルコール、1,3-プロパンジオール、水から選ばれた少なくとも一種の化合物を塩基性物質の存在下に反応させることを特徴とするエステル形成性モノマーの製造方法である。本発明は、3GTポリマーと1,3-プロパンジオールとを反応させて一旦テレフタル酸(3-ヒドロキシプロピル)または/およびそのオリゴマーを生成させた後、塩基性物質の存在下、更に、モノアルコールと反応させることを特徴とするエステル形成性モノマーの製造方法である。

本発明は、前記のエステル形成性モノマーを少なくとも1wt%使用して得られるL値が75以上、b値が10以下のポリマーおよびこのポリマーからなる繊維、フィルム、または成型品をも対象とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明のエステル形成性モノマーは、3GTを解重合して得られ、アクロレインの含有量が0.5wt%以下である。ここで、エステル形成性モノマーとは、ポリエステルを製造する際に原料となりうるモノマーを意味し、通常、ジオール、ジカルボン酸エステル、

ジカルボン酸を指す。具体的には、1, 3-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオールのモノエステル、1, 3-プロパンジオールのジエステル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチルに代表されるテレフタル酸ジアルキル、テレフタル酸モノメチルに代表されるテレフタル酸モノアルキル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸メチル(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸、テレフタル酸金属塩等が挙げられる。これらのエステル形成性モノマーのうち、1, 3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸がポリエステル原料として重合反応性が優れているので特に好ましい。

本発明のエステル形成性モノマーは、アクロレインの含有量が回収された各エステル形成性モノマー質量に対して0.5wt%以下である。アクロレインが残存したまま再度3GTの重合原料として使用すると、重合速度が遅くなったり、得られた3GTの白度が低下する欠点を有する。また、アクロレインが更に反応して蒸留等で回収したエステル形成性モノマーとの分離が著しく困難になるという問題も起こる。アクロレインの含有量としては、好ましくは0.1wt%以下であり、更に好ましくは0.05wt%以下である。

更に、回収されたテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、1, 3-プロパンジオールは、アクロレイン含量が0.5wt%以下である他、その透明度が高い方が再度重合して得られる3GTの白度がよくなるためにより好ましい。エステル形成性モノマーがテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)の場合は、b値が2以下であることが好ましく、更に好ましくは0.5以下である。また、エステル形成性モノマーが1, 3-プロパンジオ

ールである場合は、ハーゼン色が40以下が好ましく、更に好ましくは30以下であり、最も好ましくは20以下である。

以下、本発明のエステル形成性モノマーの好ましい製造方法を説明する。

本発明のエステル形成性モノマーは、3GTポリマーとモノアルコール、1,3-プロパンジオール、水から選ばれた少なくとも1種を塩基性物質の存在下で反応させることにより、好適に製造できる。

本発明に用いる3GTポリマーは、未使用または使用した3GTチップ屑、押出機のドレインポリマー、屑糸、屑フィルム、屑樹脂製品、不要衣料、不要産業資材、不要不織布、不要カーペット等（以下、3GT屑と呼ぶことがある）で、3GT屑の形態について特に制限はない。また、染色、表面処理剤等の加工剤処理が施されていてもよく、更には、乳化液、懸濁液、溶液等であってもよい。また、3GTは共重合されていてもよく、例えば、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸テトラブチルホスホニウム、イソフタル酸、1,4-ブタンジオール、アジピン酸、ポリアルキレングリコール等が、例えば0.01~98wt%共重合されていてもよい。また、3GT以外のポリマー、例えば、PET、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリカーボネート等を含んでいてもよく、更にはポリマー以外の屑、例えば、金属屑、紙、無機物、金属、食品等を含んでいてもよい。好ましくは、3GTのモノマー回収率を高めるためには、ポリマー中の3GTの含有量は50wt%以上であることが好ましく、より好ましくは80wt%以上、更に好ましくは90wt%以上である。また、回収前処理として、金属、紙、石、砂等の異物を除くこと

が好ましい、また、添加剤、衣面処理剤、染料等のポリマーに含まれる物質を除去するために、適宜洗浄することが好ましい。使用する 3 G T の極限粘度（測定法は後述）は特に限定されないが、0.2 ~ 2 であることが回収効率の観点から好ましい。

本発明において、3 G T ポリマーをエステル形成性モノマーにまで解重合するには、モノアルコール、1, 3 - プロパンジオール、水から選ばれた少なくとも 1 種の使用が必要である。

モノアルコールを用いた時はテレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル等のテレフタル酸ジアルキルと 1, 3 - プロパンジオールへ、1, 3 - プロパンジオールを用いた場合は、テレフタル酸ビス(3 - ヒドロキシプロピル)へ、水を用いた場合は、テレフタル酸または／およびその塩と 1, 3 - プロパンジオールへ解重合される。本発明で用いるモノアルコールとは、メタノール、エタノール、プロパノール等である。特にメタノールは蒸留で精製できるテレフタル酸ジメチルを得ることができるので好ましい。モノアルコール、1, 3 - プロパンジオール、水から選ばれた少なくとも 1 種の使用量としては、特に制限はないが、十分な反応速度を得るためには、3 G T ポリマーの重量に対して好ましくは 1 ~ 100 倍、更に好ましくは、1 ~ 10 倍用いる。

本発明で用いる塩基性物質は、3 G T ポリマーとモノアルコール、1, 3 - プロパンジオール、水との反応を加速するために必要な成分であると同時に、反応の過程で生成するアクロレインと反応し、アクロレインを揮発性や溶解性がないか、あるいは著しく揮発性や溶解性が低い物質に変化させ、生成するエステル形成性モノマーの単離操作、例えば、蒸留、再結晶、析出等の操作で単離されるエステル生成性モノマーにアクロレインやアクロレイン変性物が混入することを妨げる役目を果たす。また、塩基性物質は、生成したエ

ステル形成性モノマーを単離する時、例えば蒸留等の操作の過程で 3 G T 中に添加していた触媒による再重合を抑制し、回収効率を高める効果もある。もし塩基性物質の代わりに酸性物質を用いると、解重合反応率が著しく低下する他、酸性物質が触媒となって、1, 3-プロパンジオールの脱水反応を加速しアクロレインやアリルアルコールの生成量が増加したり、1, 3-プロパンジオールが2量化するといった問題が生じ、回収モノマーの純度が低下する。塩基性物質は、塩酸、硫酸、酢酸等の酸と反応するものであれば特に制限はなく、水やアルコールに溶解させた時にアルカリ性を示す塩、水やアルコールには溶解しないが酸と反応しうる塩等が挙げられる。特に好ましい塩基性物質は、副反応が起こりにくい点から水に溶解してアルカリ性を示す塩基性金属塩、一層好ましくはp Hが8～14、更に好ましくは9～12を示す金属塩である。具体的な塩基性物質としては、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、メラミン樹脂、ポリウレア、アミノ基置換ポリスチレン、酢酸ナトリウム、蟻酸ナトリウム、酢酸カリウム、蟻酸カリウム等が挙げられ、1, 3-プロパンジオールとテレフタル酸ジメチルを得るには、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが特に好ましく、1, 3-プロパンジオールとテレフタル酸を得るには、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特に好ましい。塩基性物質の使用量としては特に制限はないが、通常3 G T ポリマーの総繰返し単位モル数（例えば、ホモ3 G T 206 gを1モルと見なす。）に対して、0.01～200モル%、好ましくは0.1～50モル%である。

解重合時の反応温度は特に制限はないが、50～450℃が好ましい。50℃未満では、反応が徐々にしか起こらず回収効率が悪く

なる。また450℃を越えると、副反応が起こり回収物の着色が激しくなってしまう。特に好ましくは、70～300℃である。また、解重合の温度が用いる溶剤の沸点を超える場合は、液体状態を保つために加圧してもよく、この時に溶剤は臨界状態になっていてもよい。反応時間には特に制限はないが、本発明の方法は効率がよいので通常は10時間以内、更には2時間以内で反応を終了させることもできる。これに対して、3GTの回収について具体的に記載しているWO97/49652号公報の実施例では、解重合に12時間という極めて長い時間を要している。したがって、このことからいかに本発明の方法が効率的で、低エネルギーの方法であることが理解できよう。

以下、エステル形成性モノマー毎に、より好ましい製造方法を説明する。

テレフタル酸ジメチル等のテレフタル酸ジアルキル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)を製造するときは、塩基性物質存在下、3GTポリマーとメタノール等のモノアルコールまたは1,3-プロパンジオール等のアルコールを混合し、温度50～450℃にて加水分解するのが加水分解速度を速くできるという観点から好ましい。特に好ましくは、温度50～300℃である。反応後はまず固相と液相を分離し、テレフタル酸ジアルキルであれば蒸留によって単離できる。また、液相から1,3-プロパンジオールを蒸留して単離できる。ここで最も好ましい単離方法としては、用いた塩基性物質を固相と液相を分離する前に塩基性物質を全くあるいは完全には中和しないことである。すなわち塩基性物質の全部または一部が塩基性の機能を維持した状態で単離することが特に好ましい。中和を完全に行うとアクロレインはもはや塩基性物質とは反応しないので、分離途中でアクロレインやその変性物が不純物として

混ざったりして分離を困難にするからである。また、過剰に中和のために酸を使用すると1, 3-プロパンジオールが2量化するといった問題が生じ易いからである。テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル等のテレフタル酸ジアルキルを得る時は、3GTポリマーと1, 3-プロパンジオールとを反応させて一旦テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)または／およびそのオリゴマーを生成させてから、必要ならばテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)または／およびそのオリゴマーを単離した後、塩基性物質の存在下、これにメタノール、エタノール等のモノアルコールを作用させてもよく、むしろ回収率が高くなるので好ましい方法である。

テレフタル酸と1, 3-プロパンジオールを製造するときは、塩基性物質存在下、3GTポリマーと水を混合し、pH 8~14、温度150~450℃で加水分解するのが加水分解速度を速くできるという観点から好ましい。加水分解を行うと、ポリエステル成分はテレフタル酸塩、1, 3-プロパンジオールを含んだものとなる。ここで各々の成分を単離するには、まず固相と液相を分離し、固相は硫酸、リン酸等のテレフタル酸よりも強い酸を添加してテレフタル酸としてから、遠心分離、濾過等の公知の固液分離法を適用して回収することができる。一方、液相はそのまま蒸留することによって、1, 3-プロパンジオールを単離することができる。ここでも最も好ましい単離方法は、用いた塩基性物質を固相と分離する前に中和しないことである。また、テレフタル酸を得るには酸による中和が必須となるが、1, 3-プロパンジオールを分離してから100℃以下、好ましくは50℃以下で中和することが純度を高める観点から好ましい。

こうして得られたエステル形成性モノマーは、再度3GT、PE

1、ハロゲンアレンアレンタレート等のエステル系ポリマーの原料として使用できる。この場合の重合方法としては、公知の方法をそのまま適用してよい。もちろん、本発明のエステル形成性モノマーは、バージンモノマーと混合して使用してもよく、再度、重合に使用するモノマーの1wt%以上、更には10wt%以上、更には、70wt%以上も使用することができる。

本発明のエステル形成性モノマーは、純度が高いので再度得られるポリマーも高い品質を有することができる。特に、白度はバージンモノマーを使用したときと同等もしくはそれ以上のものが得られ、明るさを示すL値は75以上、好ましくは80以上、更に好ましくは85以上も達成できる。また、黄色みを表すb値は10以下であり、好ましくは7以下、更に好ましくは5以下も達成できる。こうして得られたポリマーは、容易に加工でき、高品質の繊維、フィルム、成型品を製造することができる。

実施例

以下、本発明を具体例を挙げて説明する。

(1) アクロレイン量

アクロレイン量は、回収したエステル形成性モノマーの¹H-NMRスペクトル(核磁気共鳴スペクトル)、またはガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

(2) L値、b値

スガ試験機社製のカラーコンピューターを用いて測定した。

(3) ハーゼン色(Hazen)

試料を比色管に入れ、ハーゼン色No. 10~No. 500の標準比色管と比色して、試料と標準比色管と一致する数値をハーゼン色とした。一致しない場合は、最も近似した濃と淡のハーゼン色を

求め、その中間値をハーゼン色とした。

(4) 回収率

回収率は以下の式に従って測定した。

$$\text{回収率} = A / B \times 100 (\%)$$

A: 実際に回収したエステル形成性モノマーの質量

B: 使用したポリマーを解重合した時に回収できるエステル形成性モノマーの理論質量

(5) 極限粘度

極限粘度は $[\eta]$ は次式の定義に基づいて求められる値である。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_r - 1) / C$$

$$C \rightarrow 0$$

上記式中の η_r は純度 98% の α -クロロフェノールで溶解した 3GT ポリマーの希釈溶液の 35℃ での粘度を、同一温度で測定した上記溶剤自体の粘度で割った値であり、一般に相対粘度と定義されているものである。また、C は上記溶液 100 ml 中のグラム単位による溶質重量値である。

(実施例 1)

極限粘度 0.92 の 3GT チップ 144 g、1, 3-プロパンジオール 255 g (3.36 モル)、酢酸ナトリウム 144 mg (0.1 wt% / ポリマー、この単位はポリマー質量に対する質量%を示す。) を 1 L のオートクレーブに仕込み、210℃ で 60 分間反応させた。反応後、1, 3-プロパンジオールを 0.4 mmHg の圧力で減圧蒸留した。得られた白色固体は、 $^1\text{H-NMR}$ (測定装置: Burker 社製 400 MHz FT-NMR、型式 DPX-400) 等の分析によってテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)であることを確認した。転化率はほぼ 100% であった。

得られたテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル) 130 g

にメタノール 22.4 g (7 モル)、炭酸ナトリウム 25.2 g (0.24 モル) を 1 L のオートクレーブに仕込み、65℃、30 分間加熱した。分解反応中の pH は 12 であった。反応後、十分冷却し、1500 rpm の遠心分離器を用いて液相 (メタノールと 1, 3-プロパンジオールを主体としたもの。酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウムも含まれる) と固相 (テレフタル酸ジメチルを主成分としたもの。酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウムも含まれる) に分離した。液相については、エバポレーターでメタノールを完全に留去した後、減圧蒸留にて 1, 3-プロパンジオールを単離した。回収率は 87%、アクロレインの含有量は 0.02 wt% で、ハーゼン色は 5 と良好であった。また、固相についても、減圧蒸留しテレフタル酸ジメチルを単離した。回収したテレフタル酸ジメチル中のアクロレイン量は実質 0 wt% であり、b 値は 0.2 と着色はなく良好であった。

(実施例 2)

極限粘度 0.9、水分率 30 ppm の 3 GT チップを 270℃ で押し出した、ドレイン物 (ドレイン屑) 100 g、2 wt% の水酸化ナトリウム水溶液 500 g を 3 リットルのオートクレーブに仕込み、250℃ で 2 時間加水分解した。分解反応中の pH は 13.5 であった。オートクレーブの蓋を開けた時には、特に臭気は出ていなかった。

反応後、固相と液相を分離し、固相は 0℃ にて希硫酸で中和し、テレフタル酸を回収した。回収率は 80% であった。アクロレイン含有量は 0.01 wt% 以下、b 値は 0.1 であった。液相は中和することなく、蒸留によって 1, 3-プロパンジオールを単離した。回収率は 87%、アクロレインの含有量は 0.02 wt% で、ハーゼン色は 5 と良好であった。

(比較例 1)

実施例 1 において、炭酸ナトリウムの代わりに、5 滴硫酸を加えた。分解反応中の pH は 4 であった。回収率は 35 % と極めて低かった。

(比較例 2)

実施例 2 において 2 wt % の水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、2 N の硫酸を用いて、加水分解を行った。分解反応中の pH は 1.3 であった。反応後、オートクレーブの蓋を開けた時には、アクロレイン臭が激しかった。また、テレフタル酸は析出していた。生成したテレフタル酸を濾過して単離したが、回収率は 48 % と低く、テレフタル酸中のアクロレイン含有量は 3.3 wt % であり、b 値は 3.9 と黄色みを帯びていた。また、残液を 0.5 torr の減圧下、単蒸留して 1,3-プロパンジオールを回収したが回収率は 73 % と低く、アクロレイン含有量は 4.5 wt %、ハーゼン色は 50 と着色が著しいものであった。

(比較例 3)

極限粘度 0.9 の 3GT チップ 90 g、極限粘度 0.62 の PET チップ 10 g、1,3-プロパンジオール 1000 g、2 N 硫酸 15 g を 3 L のオートクレーブに仕込み、200℃、120 分加熱した。分解反応中の pH は 1.5 であった。反応後、冷却し、1500 rpm の遠心分離器を用いて、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)を回収率 47 % で回収した。回収したテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)中のアクロレイン含有量は 4.7 wt % であり、b 値は 4.6 と黄色みを帯びていた。また、残液を 0.5 torr の減圧下、単蒸留して 1,3-プロパンジオールを回収したが、回収率は 4.6 % と低く、アクロレイン含有量は、4.2 wt %、ハーゼン色は 45 と着色が著しいものであった。

(実施例 3)

極限粘度 0.62 の 3GT チップ 90 g、メタノール 2000 g、炭酸ナトリウム 90 mg を 3 リットルのオートクレーブに仕込み、250℃、360 分加熱した。この時、メタノールは超臨界状態であった。分解反応中の pH は、7.8 であった。

反応後、冷却し、1500 rpm の遠心分離器を用いて、テレフタル酸ジメチルを回収率 90% で回収した。回収したテレフタル酸ジメチル中のアクロレイン含有量は 0.03 wt% であり、b 値は 0.26 と良好であった。

また、得られたテレフタル酸ジメチルを減圧蒸留したところ、回収したテレフタル酸ジメチル中のアクロレイン含有量は、0 wt%、b 値は 0.1 を示し、ほとんど着色が認められないものであった。

(実施例 4)

市販のテレフタル酸ジメチル 194 g、実施例 1 で回収した 1,3-プロパンジオール 160 g、酢酸カルシウム 97 mg を重合釜に仕込み、243℃ で 7 時間掛けて、エステル交換反応を行った。その後、チタンテトラブトキシド 97 mg とトリメチルホスフェートを 80 mg 加えた後、0.1 torr の真空下で 270℃、3 時間掛けて重縮合反応を行った。得られた 3GT の極限粘度は 0.85 であった。L 値は 88、b 値は 2.1 と良好であった。

これに対し、上記と同じ市販のテレフタル酸ジメチルと市販の 1,3-プロパンジオール（アクロレイン量は 0.01 wt% である）を用いて上記重合実験と同様の重合を行ったところ、得られた 3GT の L 値は 85、b 値 8 と、実施例 1 で回収したモノマーを用いた 3GT の方が白度が優れていた。

実施例 4 で得た再重合 3GT を乾燥後、275℃ で押し出し、そ

の延伸度が40%になるように延伸して、55 d t e x / 24 f の繊維を作成した。この繊維の強度は3.7 c N / d t e x、弾性率は22 c N / d t e x、20%伸長後の回復率は85%であった。この糸を用いて筒編み地を作成した。得られた編み地はソフトで、ストレッチ性に優れていた。比較として、上記のb値が14の3GTを紡糸し、その繊維を得た。繊維物性は回収モノマーを使用した3GT繊維とほぼ同等であり、強度3.5 c N / d t e x、伸度41%、20%伸長後の回復率83%であった。

(実施例5)

実施例4中で、市販の1,3-プロパンジオールを用いて重合したb値8の3GTを実施例1と同様の方法で解重合した。解重合で得た1,3-プロパンジオール中のアクロレイン含有量は0.02 wt %で、ハーゼン色は5と良好であった。回収したテレフタル酸ジメチル中のアクロレイン量は実質0 wt %であり、b値は0.2と良好であった。これらの回収モノマーを用いて再度実施例4の方法で3GTを作成したところ、L値は88、b値は2.3と着色のないものであった。

(実施例6)

実施例4で得た再重合3GTを乾燥後、275℃でTダイから押し出し、冷却ロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを85℃で予熱後、テンターを用いて縦方向に78℃で3.3倍、次いで77℃で横方向に3.5倍延伸した。得られたフィルムの縦方向、緯方向の弾性率は共に3 G P aであり、強靱なフィルムであった。実施例4で示したb値8の3GTを用い、同様にフィルムを作成した。物性は実施例4の3GTを用いたフィルムと変わらなかったが、わずかに黄色く着色していた。

(実施例7)

大粒のモノマーを押し出し、乾燥後、金型に押し出し、ダンベル型成型品を作成した。引っ張り強度は150 MPa、衝撃強度95 J/mであった。これに対し、実施例4で示したb値8の3GTを用い、同様にダンベルを作成した。引っ張り強度は148 MPa、衝撃強度94 J/mであり、黄色く着色していた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、3GTを使った繊維、フィルム、樹脂製品、製造段階で排出された屑ポリマーから、高純度の原料モノマーを効率よく、回収できる。特に、何らかの不純物の影響で3GTにしたときに着色を低下せしめる市販の1,3-プロパンジオールであっても、一度重合後本発明の回収モノマーを経て再重合することにより着色のない3GTを得ることができる。この理由は明らかではないが、恐らく問題となる不純物が解重合工程で除かれるものと推定される。本発明の方法を用いることにより、バージンモノマー以上の高品質のモノマーを得ることができ、原料を無駄なく使用できるという点において、環境保護、製造コスト削減の観点から本発明は極めて有用な技術である。

本発明の回収されたエステル形成性モノマーを原料に用いて再度3GTや、PET等の3GT以外のポリマーの製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等以上の品質のポリマーを得ることができる。得られたポリマーは、繊維、フィルム、成型品として有用である。また、回収されたエステル形成性モノマーは、様々な化学品、医薬品の中間体原料としても有用である。

請 求 の 範 囲

1. ポリトリメチレンテレフタレートを解重合して得られ、アクロレインの含有量が0.5 wt%以下であることを特徴とするエステル形成性モノマー。

2. エステル形成性モノマーが、1,3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のエステル形成性モノマー。

3. エステル形成性モノマーが、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸のいずれかであって、b値が2以下である請求項1記載のエステル形成性モノマー。

4. エステル形成性モノマーが1,3-プロパンジオールであってハーゼン色が40以下である請求項2記載のエステル形成性モノマー。

5. ポリトリメチレンテレフタレートとモノアルコール、1,3-プロパンジオール、水から選ばれた少なくとも1種を塩基性物質の存在下で反応させることを特徴とするエステル形成性モノマーの製造方法。

6. 塩基性物質の存在下での反応の終了後、該塩基性物質を全くあるいは完全には中和することなくエステル形成性モノマーを単離する工程を含む請求項5記載のエステル形成性モノマーの製造方法。

7. pH 7~14、温度50~450℃で反応させる請求項5記載のエステル形成性モノマーの製造方法。

8. 塩基性物質の存在下での反応の終了後、該塩基性物質を全く

あるいは元々には中和することなくエステル形成性モノマーを単離する工程を含む請求項 7 記載のエステル形成性モノマーの製造方法。

9. ポリトリメチレンテレフタレートと 1, 3-プロパンジオールを反応させて一旦テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)または／およびそのオリゴマーを生成させた後、塩基性物質の存在下、更にモノアルコールと反応させることを特徴とするエステル形成性モノマーの製造方法。

10. 塩基性物質の存在下での反応終了後、該塩基性物質を全くあるいは完全には中和することなくエステル形成性モノマーを単離する工程を含む請求項 9 記載のエステル形成性モノマーの製造方法。

11. 請求項 1 記載のエステル形成性モノマーを少なくとも 1 wt % 使用して得られる L 値が 75 以上、b 値が 10 以下のポリマー。

12. 請求項 11 記載のポリマーからなる繊維、フィルムまたは成型品。

PCT/JP00/06289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C27/02, C07C29/09, C07C29/128, C07C31/20,
C07C51/09, C07C63/26, C07C67/03, C07C69/82,
C08J11/16, C08G63/183, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C27/02, C07C29/09, C07C29/128, C07C31/20,
C07C51/09, C07C63/26, C07C67/03, C07C69/82,
C08J11/16, C08G63/183, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 50-82028, A (Toyobo Co., Ltd.), 03 July, 1975 (03.07.75), Claims; page 1; page 2, lower right column; page 3, upper right column (Family: none)	1-12 11, 12
X Y A	JP, 6-157402, A (MITSUI PETROCHEM. IND. LTD.), 03 June, 1994 (03.06.94), Claims (Family: none)	1-8 11, 12 9, 10
X Y A	WO, 94/18152, A1 (MITSUI PETROCHEM. IND. LTD.), 18 August, 1994 (18.08.94), Claims & JP, 6-240046, A & JP, 6-293696, A & EP, 636600, A1 & US, 5565609, A	1-8 11, 12 9, 10
X A	JP, 6-72922, A (Toyobo Co., Ltd.), 15 March, 1994 (15.03.94), Claims; Par. No. [0001]; example (Family: none)	1-4, 11, 12 5-10
X Y A	JP, 9-20703, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 21 January, 1997 (21.01.97), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-4, 11 12 5-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 November, 2000 (15.11.00)

Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.' C07C27/02, C07C29/09, C07C29/128, C07C31/20,
C07C51/09, C07C63/26, C07C67/03, C07C69/82,
C08J11/16, C08G63/183, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.' C07C27/02, C07C29/09, C07C29/128, C07C31/20,
C07C51/09, C07C63/26, C07C67/03, C07C69/82,
C08J11/16, C08G63/183, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 50-82028, A (東洋紡績株式会社) 3.7月.1975 (03.07.75) 特許請求の範囲、第1頁、第2頁右下欄、第3頁右上欄 (ファミリーなし)	1-12
Y		11, 12
X	JP, 6-157402, A (三井石油化学株式会社) 3.6月.1994 (03.06.94)	1-8
Y	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11, 12
A		9, 10
X	WO, 94/18152, A1 (三井石油化学株式会社) 18.8月.1994 (18.08.94)	1-8
Y	特許請求の範囲 & JP, 6-240046, A & JP, 6-293696, A	11, 12
A	& EP, 636600, A1 & US, 5565609, A	9, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.11.00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子



4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 6-72922, A (東洋紡績株式会社) 15. 3月. 1994 (15. 03. 94) 特許請求の範囲、【0001】、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 11, 12 5-10
X Y A	JP, 9-20703, A (三菱瓦斯化学株式会社) 21. 1月. 1997 (21. 01. 97) 特許請求の範囲、【0001】 (ファミリーなし)	1-4, 11 12 5-10